

高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 太平洋徐福海山富钴结壳稀土元素和铂族元素赋存状态研究[J]. 海洋学报, 2021, 43(11): 77–87, doi:10.12284/hyxb2021194

Gao Jingjing, Liu Jihua, Zhang Hui, et al. Occurrence phases of rare earth elements and platinum group elements in cobalt-rich crusts from the Seamount Xufu in the Pacific[J]. Haiyang Xuebao, 2021, 43(11): 77–87, doi:10.12284/hyxb2021194

太平洋徐福海山富钴结壳稀土元素 和铂族元素赋存状态研究

高晶晶^{1,2}, 刘季花^{1,2*}, 张辉^{1,2}, 汪虹敏^{1,2}, 崔菁菁^{1,2}, 何莲花^{1,2}

(1. 自然资源部第一海洋研究所 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 利用等离子体发射光谱法、等离子体质谱法以及相态分析手段, 对太平洋徐福海山富钴结壳稀土和铂族元素地球化学特征、赋存状态及富集机制进行研究。结果表明, 富钴结壳稀土和铂族元素明显富集, 其稀土总量为 1 842~2 854 $\mu\text{g/g}$, 铂族总量为 144~1 180 ng/g , 老壳层中稀土和铂族元素含量明显高于新壳层, 这可能与老壳层发生磷酸盐化作用有关。轻稀土元素含量明显高于重稀土元素含量, 呈现 Ce 正异常而 Eu 无异常, 具有明显 Ce 富集特征。铂族元素之间发生了明显分异作用, PP-GE 含量明显高于 IPGE, 表现出明显 Pt 正异常而 Pd 负异常, 具有明显 Pt 富集而 Pd 亏损特征。稀土元素赋存状态显示, 新壳层中稀土元素主要赋存于铁氧化物相, 其富集比例为 65.40%~70.05%, 老壳层中稀土元素主要赋存于残渣态, 富集比例为 62.27%~65.77%, 这可能与残渣态中磷酸盐有关。铂族元素赋存状态显示, 新壳层和老壳层中铂族元素都主要赋存于铁氧化物相, 其富集比例为 63.66%~69.51%, 残渣态 (29.20%~34.68%) 对铂族元素也有一定的富集能力。富钴结壳稀土和铂族元素的富集推测为铁氧化物胶体粒子的吸附作用, 受海水氧化性环境影响, 可溶性 Ce^{3+} 和 Pt^{2+} 分别被氧化成不溶性 Ce^{4+} 和 Pt^{4+} , 沉淀被吸附到铁氧化物相中, 从而造成富钴结壳稀土和铂族元素的富集。

关键词: 太平洋; 富钴结壳; 稀土元素; 铂族元素; 赋存状态

中图分类号: P744

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2021)11-0077-11

1 引言

富钴结壳主要分布于大洋海山、岛屿斜坡及海底高地上, 是一种极具经济价值的海底固体矿产资源。富钴结壳富含 Co、Ni、Cu、稀土元素 (Rare Earth Element, REE) 和铂族元素 (Platinum Group Element, PGE) 等金属元素^[1-4], 具有巨大的开发潜力。同时, 富钴结壳被视为浓缩的沉积地层, 记录了地球过去 60~100 Ma 的海洋和气候的历史, 对研究古海洋环境具

有重要的指示意义^[5-7]。因此, 富钴结壳受到了世界各国研究者的极大关注。

目前, 海山富钴结壳经过 40 多年的调查与研究工作, 积累了大量相关数据和资料, 主要成果体现在物质组成、分布特征及成因机制等方面^[8-11], 这些成果均为富钴结壳的深入调查和研究奠定了坚实的基础。随着对太平洋海山富钴结壳调查和研究的不断深入, 其资源评价和成矿机制研究已不仅限于主要成矿元素 (Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pb) 的研究, 而扩展

收稿日期: 2021-06-08; 修订日期: 2021-08-17。

基金项目: 国家自然科学基金 (40976038); 国际海域资源调查开发“十三五”资源环境课题 (DY135-C1-1-04)。

作者简介: 高晶晶 (1980—), 女, 山东省青岛市人, 工程师, 主要从事海洋地球化学分析研究。E-mail: gaojingjing8@163.com

* 通信作者: 刘季花 (1965—), 女, 研究员, 主要从事海洋沉积地球化学研究。E-mail: jihliu@fio.org.cn

向伴生成矿元素如稀土元素和铂族元素也纳入这一评价体系中^[12-16]。虽然富钴结壳的研究取得了很多成果,但其伴生成矿元素如稀土元素和铂族元素而言,其研究程度相当薄弱^[17-20],主要体现在以下两个方面:(1)目前有关富钴结壳稀土元素和铂族元素的报道,大部分是针对全岩样品地球化学特征的研究,关于稀土元素和铂族元素赋存状态的研究报道,尤其是稀土元素和铂族元素赋存状态对比研究明显欠缺;(2)富钴结壳稀土元素和铂族元素超常富集,但目前国内外对其富集机制研究仍无最终定论,这限制了富钴结壳资源综合评价和选矿工艺的进展。

本文针对太平洋富钴结壳稀土元素和铂族元素赋存状态研究相对薄弱的现状提出研究思路,旨在解决富钴结壳中稀土元素和铂族元素富集机制问题,填补稀土元素和铂族元素赋存状态研究领域的不足,为我国富钴结壳资源综合评价提供理论依据。

2 样品与分析方法

2.1 样品采集与预处理方法

选择由“大洋一号”考察船在执行大洋 DY115-18 航次时采用拖网方式取得的太平洋马尔库斯-威克海山区的徐福海山(19.794 55°N, 157.315 95°E, 水深为 2 450 m)XD3 号富钴结壳样品,基岩为火山碎屑岩,具体采样站位如图 1 所示。富钴结壳 XD3 号样品为板状结壳,具有明显三层结构。沿结壳剖面方

向,用不锈钢刀依次取得 5 个构造层样品,分别标记为 XD3(I)、XD3(II)、XD3(III)、XD3(IV)、XD3(V),样品分层取样和具体样品描述见图 2 和表 1。用玛瑙研钵将样品研磨过 200 目筛,置于干净的样品袋中,备用。

2.2 全岩样品主量元素和稀土元素测试方法

样品在 110℃ 干燥 4 h,置于干燥器冷却至室温。称取样品(50.00±0.50)mg 于溶样内胆中,加入硝酸(1.0 mL)、盐酸(1.0 mL)、氢氟酸(1.0 mL),加盖封闭后放入钢套中,置于烘箱 190℃ 加热分解 48 h。冷却后置于电热板上 150℃ 蒸干,加入硝酸(1 mL)继续蒸干(以除去残余的盐酸和氢氟酸),然后加入 20%(V/V)盐酸溶液(3.0 mL)、1 μg/g 铍内标溶液(1.0 mL),再次加盖放入钢套中,置于烘箱 150℃ 加热溶解 8 h。冷却后取出溶样内胆,用 2%(V/V)硝酸溶液定容至 100 g,摇匀,待测。

用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Thermo iCAP6300)测定主量元素,用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, Thermo X series 2)测定稀土元素。分析过程中控制主量元素和稀土元素回收率均在 90%~110%,相对标准偏差均小于 5%。样品测试在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。

2.3 全岩样品铂族元素测试方法

根据文献[21-22]中铂族元素的测试方法对样品进行预处理,分析流程如下:样品在 110℃ 干燥 4 h,置于干燥器冷却至室温。称取样品(1.00±0.05)g 于卡

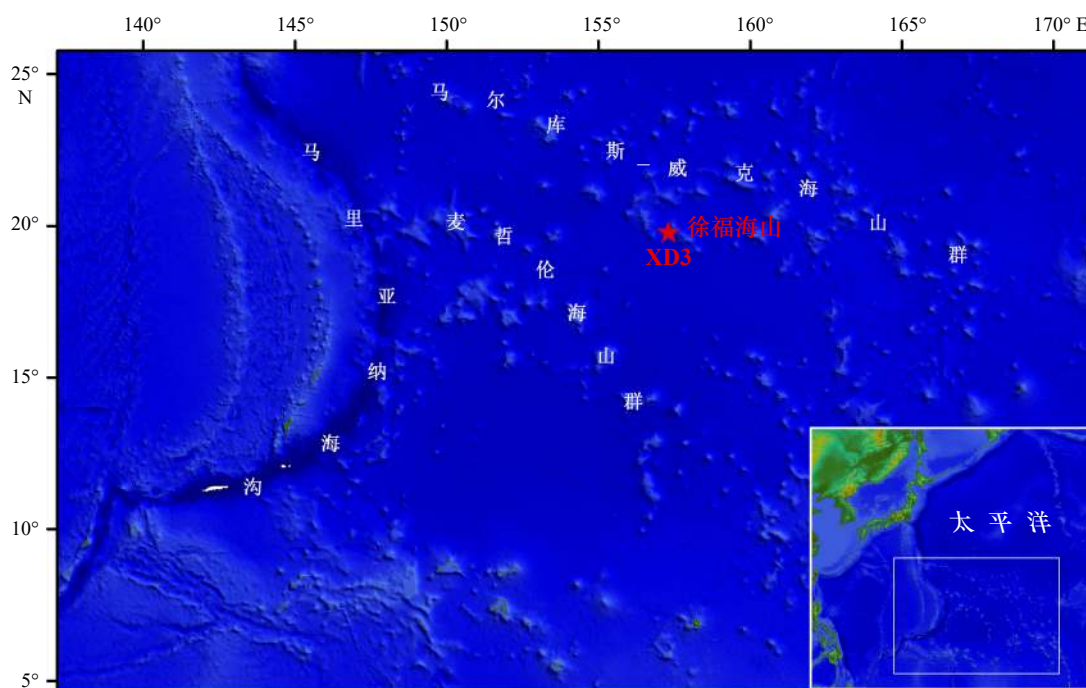


图 1 富钴结壳 XD3 样品采集站位位置

Fig. 1 The sampling location of cobalt-rich crust XD3 sample

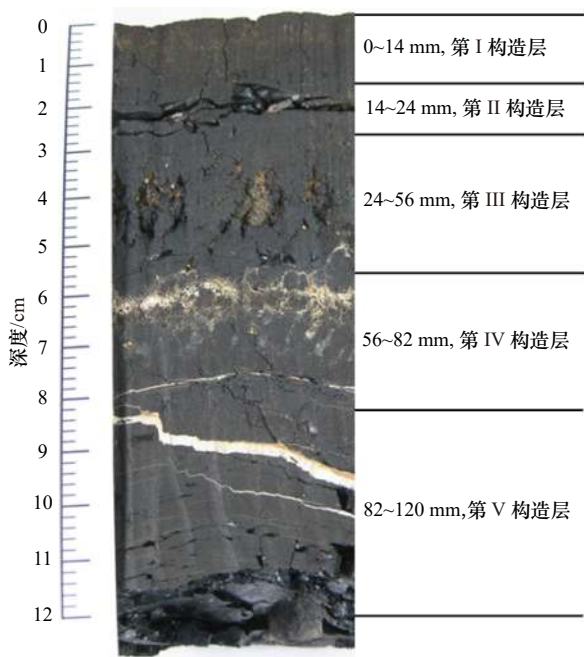


图2 富钴结壳XD3样品分层取样

Fig. 2 The stratified sampling of cobalt-rich crust XD3 sample

表1 富钴结壳不同构造层样品描述

Table 1 Description of different structural layer in cobalt-rich crusts

样品编号	构造层	深度/mm	样品描述
XD3(I)	第I构造层	0~14	褐黑色,较致密,表层鲕粒状突起,柱状构造
XD3(II)	第II构造层	14~24	黑色,致密,柱状构造
XD3(III)	第III构造层	24~56	黄褐色,疏松,黏土较多,树枝状构造
XD3(IV)	第IV构造层	56~82	黑色,致密,磷酸盐化严重,斑杂状构造
XD3(V)	第V构造层	82~120	亮黑色,致密,较多磷酸盐脉,水平纹状构造

洛斯管中,加入盐酸(5 mL)除去碳酸盐后,准确加入 ^{194}Pt 、 ^{105}Pd 、 ^{193}Ir 、 ^{101}Ru 和 ^{190}Os 稀释剂,然后加入硝酸(10 mL),加盖封闭卡洛斯管后,置于烘箱170℃加热溶解24 h。冷却至室温后将卡洛斯管放入冰箱冷冻2 h,然后用蒸馏法分离Os,用Te-SnCl₂共沉淀法分离剩余溶液中Pt、Pd、Ru、Rh、Ir,沉淀经硝酸溶解后置于电热板上150℃蒸干,然后用王水溶解残渣,将溶液转移至15 mL离心管后离心,取上层清液经过阳离子交换树脂柱,收集滤液,待测。用电感耦合等离子质谱仪测定铂族元素,分析过程中控制铂族元素回收率均在80%~120%,相对标准偏差均小于10%。样品测试在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。

2.4 富钴结壳稀土元素和铂族元素相态分析方法

根据文献[23-25]中元素选择性化学淋滤方法,分级提取结壳5种化学相态:吸附态、碳酸盐相、锰氧化物相、铁氧化物相、残渣态的稀土元素和铂族元素,分析流程如下:(1)吸附态:准确称取2 g样品,加入50 mL 1 mol/L醋酸铵溶液(pH=7),室温下振荡1 h,提取液经离心分离并定容后,待测;(2)碳酸盐相:将步骤(1)的残渣加入50 mL 1 mol/L醋酸溶液(pH=2.5),室温下振荡5 h,提取液经离心分离并定容后,待测;(3)锰氧化物相:将步骤(2)的残渣加入200 mL 0.1 mol/L盐酸羟胺(pH=3.5),室温下振荡20 h,提取液经离心分离并定容后,待测;(4)铁氧化物相:将步骤(3)的残渣加入200 mL 0.1 mol/L盐酸羟胺-醋酸溶液(pH=2.0),室温下振荡20 h,提取液经过离心分离并定容后,待测;(5)残渣态:将步骤(4)的残渣转移至溶样内胆中,稀土元素按2.2节测试方法进行分析,铂族元素按2.3节测试方法进行分析,溶液待测。分析过程中控制各个相态提取液中稀土元素回收率在90%~110%,铂族元素在80%~120%,相对标准偏差均小于10%。

分析过程中所用的醋酸铵、醋酸、盐酸羟胺均为优级纯,所用的硝酸、盐酸、氢氟酸均经二次亚沸蒸馏所得,分析用水均为二次去离子水。

3 结果与讨论

3.1 太平洋海山富钴结壳稀土元素和铂族元素地球化学特征

3.1.1 富钴结壳稀土元素地球化学特征

富钴结壳XD3样品不同构造层(I、II、III、IV、V)中稀土元素含量如表2所示。结果显示,富钴结壳的稀土元素明显富集,稀土总量为1 842~2 854 μg/g,平均值为2 180 μg/g。其中,在所有稀土元素中,Ce含量明显高于其他稀土元素,Ce含量为820~1 459 μg/g,平均值为1 041 μg/g,Ce含量接近稀土总量的50%,富Ce是富钴结壳稀土元素的明显特征。轻稀土元素(Light Rare Earth Element, LREE)含量为1 450~2 286 μg/g,平均值为1 735 μg/g;重稀土元素(Heavy Rare Earth Elements, HREE)含量为360~568 μg/g,平均值为445 μg/g;LREE/HREE比值为3.61~4.23,平均值为3.91,轻稀土元素明显高于重稀土元素,表现出轻稀土富集特征。Y/Ho比值范围为17.8~29.7,均小于海底热液流体(47~93)的范围^[26]。其中,新壳层(I、II、III)Y/Ho为17.8~18.4,老壳层(IV、V)Y/Ho比值范围为29.4~29.7,而太平洋未磷酸盐化富钴结壳Y/Ho

表 2 富钴结壳不同构造层中稀土元素含量

Table 2 REE contents of different structural layer in cobalt-rich crusts

样号	XD3(I)	XD3(II)	XD3(III)	XD3(IV)	XD3(V)	北美页岩
La	277	297	286	309	375	32.0
Ce	820	924	886	1 114	1 459	73.0
Pr	58.8	65.3	59.7	65.7	76.4	7.90
Nd	235	256	234	261	302	33.0
Sm	46.8	49.2	47.0	49.6	58.9	5.70
Eu	11.5	12.1	11.3	12.2	14.5	1.24
Gd	58.0	58.2	53.1	60.3	68.5	5.20
Tb	9.31	9.31	8.19	8.71	10.0	0.90
Dy	54.0	53.5	49.2	50.7	59.3	5.80
Ho	10.3	11.3	9.64	10.3	11.7	1.04
Er	32.0	31.6	30.0	29.6	33.7	3.40
Tm	4.57	4.54	4.22	4.16	4.90	0.50
Yb	29.7	28.8	26.8	27.1	31.9	3.10
Lu	4.48	4.35	4.02	4.04	4.76	0.50
Y	191	202	175	306	344	27.0
REE	1 842	2 007	1 885	2 313	2 854	200
LREE	1 450	1 604	1 525	1 812	2 286	153
HREE	393	403	360	501	568	47.4
LREE/ HREE	3.69	3.98	4.23	3.61	4.02	3.22
Y/Ho	18.4	17.8	18.2	29.7	29.4	26.0
La _N /Yb _N	0.91	1.00	1.04	1.10	1.14	1.00
δCe	1.40	1.44	1.47	1.70	1.87	1.00
δEu	0.97	0.99	0.99	0.98	1.01	1.00

注:表中元素La至HREE含量单位为 $\mu\text{g/g}$;轻稀土元素(LREE)=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu;重稀土元素(HREE)=Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu+Y; $\delta\text{Ce}=2\text{Ce}_N/(\text{La}_N+\text{Pr}_N)$; $\delta\text{Eu}=2\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N+\text{Gd}_N)$; La_N 、 Ce_N 、 Pr_N 、 Sm_N 、 Eu_N 、 Gd_N 均为北美页岩标准化后的值,北美页岩数据引自文献[27]。

比值范围为17~22^[26],这说明富钴结壳样品老壳层(IV、V)发生了磷酸盐化作用。

对富钴结壳XD3样品不同构造层(I、II、III、IV、V)中稀土元素进行北美页岩标准化(即样品中稀土元素含量与北美页岩中相应元素含量的比值),其配分曲线见图3。结果显示,虽然富钴结壳样品不同构造层之间稀土元素含量差别较大,但稀土元素配分曲线总体上呈平行分布,配分模式基本一致,表明控制稀土元素的地球化学行为过程是一致的。 La_N/Yb_N 比值为0.91~1.14,平均值为1.04,这说明稀土元素配分

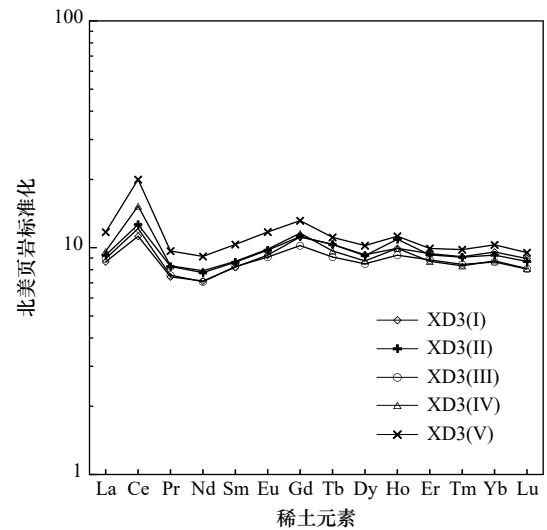


图 3 富钴结壳不同构造层中稀土元素配分曲线

Fig. 3 REE distribution curves of different structural layer in cobalt-rich crusts

曲线总体上呈平缓状,无明显斜率。 δCe 为1.40~1.87,平均值为1.58, δCe 大于1,表现为明显Ce正异常特征; δEu 的范围为0.97~1.01,平均值为0.99, δEu 接近1, Eu呈现不明显异常或者无异常。因此,富钴结壳的稀土元素具有明显Ce富集特征。

3.1.2 富钴结壳铂族元素地球化学特征

太平洋富钴结壳XD3样品不同构造层(I、II、III、IV、V)中铂族元素含量如表3所示。结果显示,富钴结壳的铂族元素明显富集,铂族总量为144~1 180 ng/g,平均值为458 ng/g。其中,在所有铂族元素中,Pt含量明显高于其他铂族元素,Pt含量为123~1 114 ng/g,平均值为425 ng/g,Pt含量接近铂族总量的90%,富Pt是富钴结壳中铂族元素的明显特征。其次是Ru、Rh和Ir,而Pd、Os和Au含量最低。PPGE含量为135~1 164 ng/g,平均值为448 ng/g,IPGE含量为7.81~18.5 ng/g,平均值为12.0 ng/g,PPGE/IPGE比值为13.2~62.9,平均值为32.3,铂族元素的PPGE含量明显高于IPGE。

此外,富钴结壳的特征元素对Pt/Pd比值为73.8~192,平均值为125,远大于CI球粒陨石的值(1.84);Pt/Ir比值为43.2~232,平均值为114,远大于CI球粒陨石的值(2.22);Pd/Ir比值为0.55~1.20,平均值为0.83,小于CI球粒陨石的值(1.21);Ir/Au比值为1.68~2.14,平均值为1.93,小于CI球粒陨石的值(3.25)。由此可见,富钴结壳铂族元素之间发生了明显分异作用。

富钴结壳XD3样品不同构造层(I、II、III、IV、V)中铂族元素进行CI球粒陨石标准化(即样品中铂族元素含量与CI球粒陨石中相应元素的比值),其配

表 3 富钴结壳不同构造层中铂族元素含量
Table 3 PGE contents of different structural layer in cobalt-rich crusts

样号	XD3(I)	XD3(II)	XD3(III)	XD3(IV)	XD3(V)	CI球粒陨石
Os	0.27	0.30	0.50	0.62	0.24	490
Ir	2.79	2.86	3.56	4.79	2.23	455
Ru	7.04	7.06	9.45	13.1	5.34	710
Rh	9.55	8.73	23.8	42.0	10.6	130
Pt	128	123	547	1 114	211	1 010
Pd	1.74	1.56	3.46	5.81	1.74	550
Au	1.31	1.34	1.79	2.81	1.32	140
PGE	150	144	588	1 180	231	232
PPGE	141	135	576	1 164	224	1 830
IPGE	10.1	10.2	13.5	18.5	7.81	1 655
PPGE/IPGE	14.0	13.2	42.6	62.9	28.7	1.11
Pt/Pd	73.8	79.1	158	192	121	1.84
Pt/Ir	46.1	43.2	153.5	232	94.5	2.22
Pd/Ir	0.62	0.55	0.97	1.20	0.78	1.21
Ir/Au	2.14	2.13	1.99	1.71	1.68	3.25
δPt	8.34	8.85	15.9	18.9	13.0	1.00
δPd	0.09	0.08	0.08	0.07	0.07	1.00

注: 表中元素Os至IPGE含量单位为ng/g; Pd组(PPGE)=Rh+Pt+Pd+Au; Ir组(IPGE)=Os+Ir+Ru; $\delta Pt = Pt_N / \sqrt{Rh_N \cdot Pd_N}$; $\delta Pd = Pd_N / \sqrt{Pt_N \cdot Au_N}$; Rh_N 、 Pt_N 、 Pd_N 、 Au_N 均为CI球粒陨石标准化后的值, CI球粒陨石数据引自文献[28]。

分曲线见图4。结果显示, 虽然富钴结壳样品不同构造层之间铂族元素含量差异较大, 但是铂族元素配分曲线总体上呈平行分布, 配分模式基本一致, 表明控制铂族元素的地球化学行为过程是一致的。富钴结壳中 δPt 为8.34~18.9, 平均值为13.0, δPt 远大于1, 表现出明显Pt正异常特征; δPd 为0.07~0.09, 平均值为0.08, δPd 远小于1, 表现出明显Pd负异常特征, 因此, 富钴结壳的铂族元素具有明显Pt富集而Pd亏损特征。

综上所述, 通过对太平洋富钴结壳样品稀土元素和铂族元素地球化学特征研究发现, 稀土元素和铂族元素明显富集, 老壳层(IV和V)发生了磷酸盐化作用。轻稀土元素明显高于重稀土元素, 呈现Ce正异常而Eu无异常, 具有明显Ce富集特征。铂族元素之间发生了明显分异作用, PPGE含量明显高于IPGE含量, 表现出Pt正异常而Pd负异常, 具有明显Pt富集而Pd亏损特征。此外, 虽然富钴结壳样品不同构造层之间

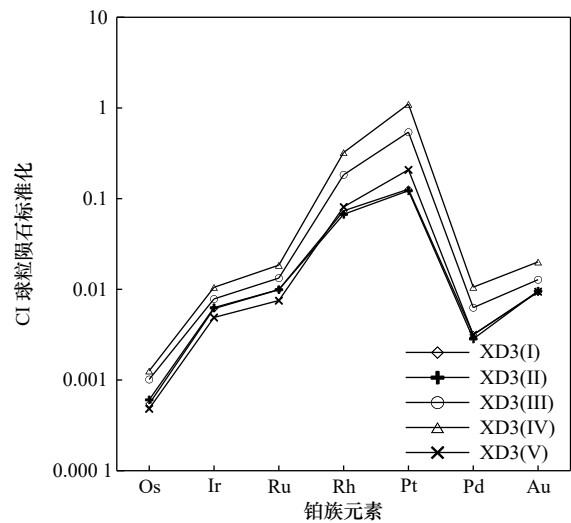


图 4 富钴结壳不同构造层中铂族元素配分曲线

Fig. 4 PGE distribution curves of different structural layer in cobalt-rich crusts

稀土元素和铂族元素含量差异较大, 但其配分曲线总体上呈平行分布, 配分模式基本一致, 表明控制稀土元素和铂族元素的地球化学行为因素是一致的。

3.2 太平洋海山富钴结壳稀土和铂族元素赋存状态

3.2.1 富钴结壳稀土元素赋存状态

富钴结壳样品XD3不同构造层(I、II、III、IV、V)中稀土元素含量结果显示(表2), XD3第I、II构造层为致密柱状结构, 稀土总量平均为1 925 $\mu\text{g/g}$; 第III构造层为疏松树枝状结构, 稀土总量为1 885 $\mu\text{g/g}$; 第IV构造层为致密斑杂状结构, 磷酸盐化严重, 稀土总量为2 313 $\mu\text{g/g}$; 第V构造层为致密纹层状结构, 较多磷酸盐脉, 稀土总量为2 854 $\mu\text{g/g}$ 。总之, 富钴结壳样品XD3第I、II、III构造层为新壳层, 稀土总量平均值为1 911 $\mu\text{g/g}$, 第IV、V构造层为老壳层, 稀土总量平均值为2 584 $\mu\text{g/g}$ 。因此, 富钴结壳XD3样品老壳层中稀土含量高于新壳层, 老壳层比新壳层更富集稀土元素, 这可能与老壳层磷酸盐化作用有关[29-32]。

通过选择性化学淋滤法, 对富钴结壳样品XD3不同构造层(I、II、III、IV、V)中稀土元素进行赋存相态研究, 其相态分布特征如图5所示。结果显示, XD3在新壳层I、II、III构造层中, 稀土元素主要赋存于铁氧化物相中, 其富集比例分别为65.40%、66.21%和70.05%, 其次是锰氧化物相, 其富集比例分别为16.61%、17.19%和16.76%, 残渣态的富集比例分别为11.93%、14.73%和12.35%, 吸附态和碳酸盐相的富集比例则相对较低。而在老壳层IV、V构造层中, 稀土元素主要赋存于残渣态中, 其富集比例分别为65.77%和62.27%, 其次是铁氧化物相, 其富集比例分

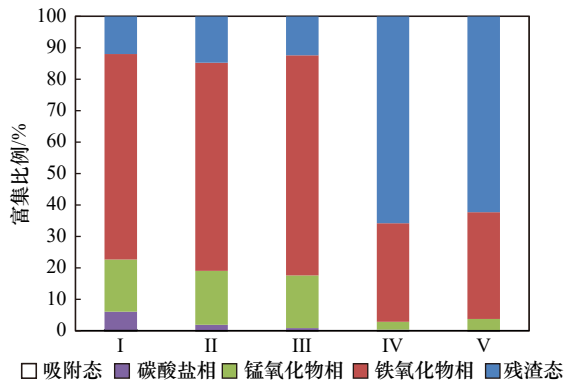


图 5 富钴结壳不同构造层中稀土元素赋存状态

Fig. 5 Occurrence phase of REE in different structural layer of cobalt-rich crusts

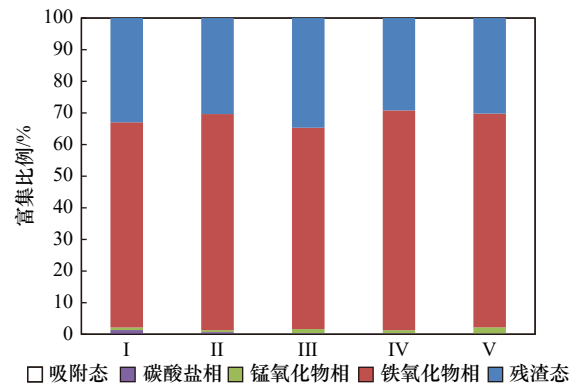


图 6 富钴结壳不同构造层中铂族元素赋存状态

Fig. 6 Occurrence phase of PGE in different structural layer of cobalt-rich crusts

别为 31.41% 和 34.00%，而锰氧化物相、吸附态和碳酸盐相富集比例则相对较低。

因此，富钴结壳 XD3 样品不同构造层中稀土元素赋存状态存在明显差异，未磷酸盐化新壳层(I、II、III)中稀土元素主要赋存于铁氧化物相中，其富集比例在 65.40%~70.05% 之间，其次是锰氧化物相和残渣态，而磷酸盐化老壳层(IV、V)中稀土元素主要赋存于残渣态中，其富集比例在 62.27%~65.77% 之间，这可能与残渣态中磷酸盐有关^[30-33]，另文详细讨论。其次是铁氧化物相，而锰氧化物相、吸附态和碳酸盐相对稀土元素的富集贡献则较小。

3.2.2 富钴结壳铂族元素赋存状态

太平洋海山富钴结壳样品 XD3 不同构造层(I、II、III、IV、V)中铂族元素含量结果显示(表 3)，XD3 第 I、II 构造层铂族含量平均为 147 ng/g；第 III 构造层铂族含量为 588 ng/g；第 IV 构造层铂族含量为 1 180 ng/g；第 V 构造层铂族含量为 231 ng/g。总之，富钴结壳样品 XD3 第 I、II、III 新壳层中铂族总量平均值为 294 ng/g，第 IV、V 老壳层中铂族总量平均值为 705 ng/g。因此，富钴结壳 XD3 样品老壳层(IV)中铂族含量高于新壳层(I、II、III)，老壳层比新壳层更富集铂族元素，这可能与老壳层磷酸盐化作用有关。

通过选择性化学淋滤法，对富钴结壳样品 XD3 不同构造层(I、II、III、IV、V)中铂族元素进行赋存相态研究，其相态分布特征如图 6 所示。结果显示，XD3 在新壳层 I、II、III 构造层中，铂族元素主要赋存于铁氧化物相中，其富集比例分别为 64.89%、68.36% 和 63.66%，其次是残渣态，其富集比例分别为 32.99%、30.36% 和 34.68%，而锰氧化物相、吸附态和碳酸盐相的富集比例则相对很少。在老壳层 IV、V 构造层中，铂族元素主要赋存于铁氧化物相中，其富集比例分别

为 69.51% 和 67.61%，其次是残渣态，其富集比例分别为 29.20% 和 30.19%，而锰氧化物相、吸附态和碳酸盐相富集比例则相对很少。

因此，富钴结壳样品 XD3 不同构造层中铂族元素赋存状态存在明显差异，未磷酸盐化新壳层(I、II、III)和磷酸盐化老壳层(IV、V)中铂族元素都主要赋存于铁氧化物相中，其富集比例在 63.66%~69.51% 之间，残渣态对铂族元素也有一定程度的富集作用，其富集比例在 29.20%~34.68% 之间，而锰氧化物相、碳酸盐相和吸附态对铂族元素的富集贡献则较小。

综上所述，通过对太平洋富钴结壳不同构造层中稀土元素和铂族元素赋存状态研究发现，稀土元素和铂族元素的富集相态主要是铁氧化物相和残渣态，也证实了稀土元素和铂族元素的富集除了受铁氧化物相影响外，残渣态对稀土元素和铂族元素也有一定的富集能力，这一研究发现将对我国富钴结壳资源综合评价及选矿工艺具有指导意义。此外，虽然富钴结壳不同构造层中稀土元素和铂族元素含量差异较大，但是选择性化学提取实验并没有把这些差异表现出来。因此，元素含量差异并不是影响富钴结壳稀土元素和铂族元素富集的主要因素，而与其中的矿物相或氧化物相态密切相关^[33-34]。

3.3 太平洋海山富钴结壳稀土和铂族元素富集机制

太平洋海山富钴结壳稀土和铂族元素明显富集，与其物质来源和沉积环境密切相关。富钴结壳成因主要包括水成沉积成因、海底热液成因和成岩作用成因这 3 个方面^[35-37]，但稀土元素和铂族元素来源方面仍无最终定论，总结起来主要有海水源、地幔源、生物源、天体源、陆源和海底热液源等方面^[38-40]，在富集机制方面主要有氧化沉淀富集、还原沉淀富集、地外物质混入富集和表面吸附富集这 4 个方面^[41-44]，这

些研究成果均反映了富钴结壳成矿物质具有多源性和富集机制的复杂性。通过上述研究得出,富钴结壳中元素赋存状态与其矿物相或氧化物相态密切相关,为此,本文从富钴结壳稀土元素和铂族元素的赋存状态方面入手,来探讨其富集机制。

3.3.1 富钴结壳稀土元素富集机制

对富钴结壳不同构造层(I、II、III、IV、V和VI)在碳酸盐相、锰氧化物相、铁氧化物相、残渣态中稀土元素进行北美页岩标准化(因吸附态元素含量太低,在此不做讨论),其配分曲线见图7。结果显示,在碳酸盐相中,构造层I、II、III、IV和V的 δ_{Ce} 分别为0.03、0.02、0.04、0.05和0.05, δ_{Ce} 均小于1,呈现出Ce负异常。在锰氧化物相中,构造层I、II、III、IV和V的 δ_{Ce} 分别为0.87、0.94、0.95、0.91和0.97, δ_{Ce} 均小于1,呈现出Ce负异常。在铁氧化物相中,构造层I、II、III、

IV和V的 δ_{Ce} 分别为1.43、1.53、1.43、1.61和1.44, δ_{Ce} 均大于1,呈现出Ce正异常。在残渣态中,构造层I、II、III、IV和V的 δ_{Ce} 分别为2.27、2.28、2.05、1.72和1.87, δ_{Ce} 均大于1,呈现出Ce正异常。

因此,对于富钴结壳同一相态,不同构造层(I、II、III、IV和V)中稀土元素配分模式基本相似。在碳酸盐相和锰氧化物相中,均呈现出Ce负异常,这表明Ce具有严重亏损特征;在铁氧化物相和残渣态中,均呈现出明显Ce正异常,这表明富钴结壳具有Ce明显富集特征,这进一步说明富钴结壳稀土元素的富集程度与其矿物相或氧化物相态密切相关。

太平洋海域水深在500~1250 m范围内为最小含氧带(OMZ),它为富钴结壳提供了丰富的成矿物质,研究区富钴结壳是水成沉积成因,主要分布于最小含氧带以下区域内,其海洋化学环境有利于Ce的

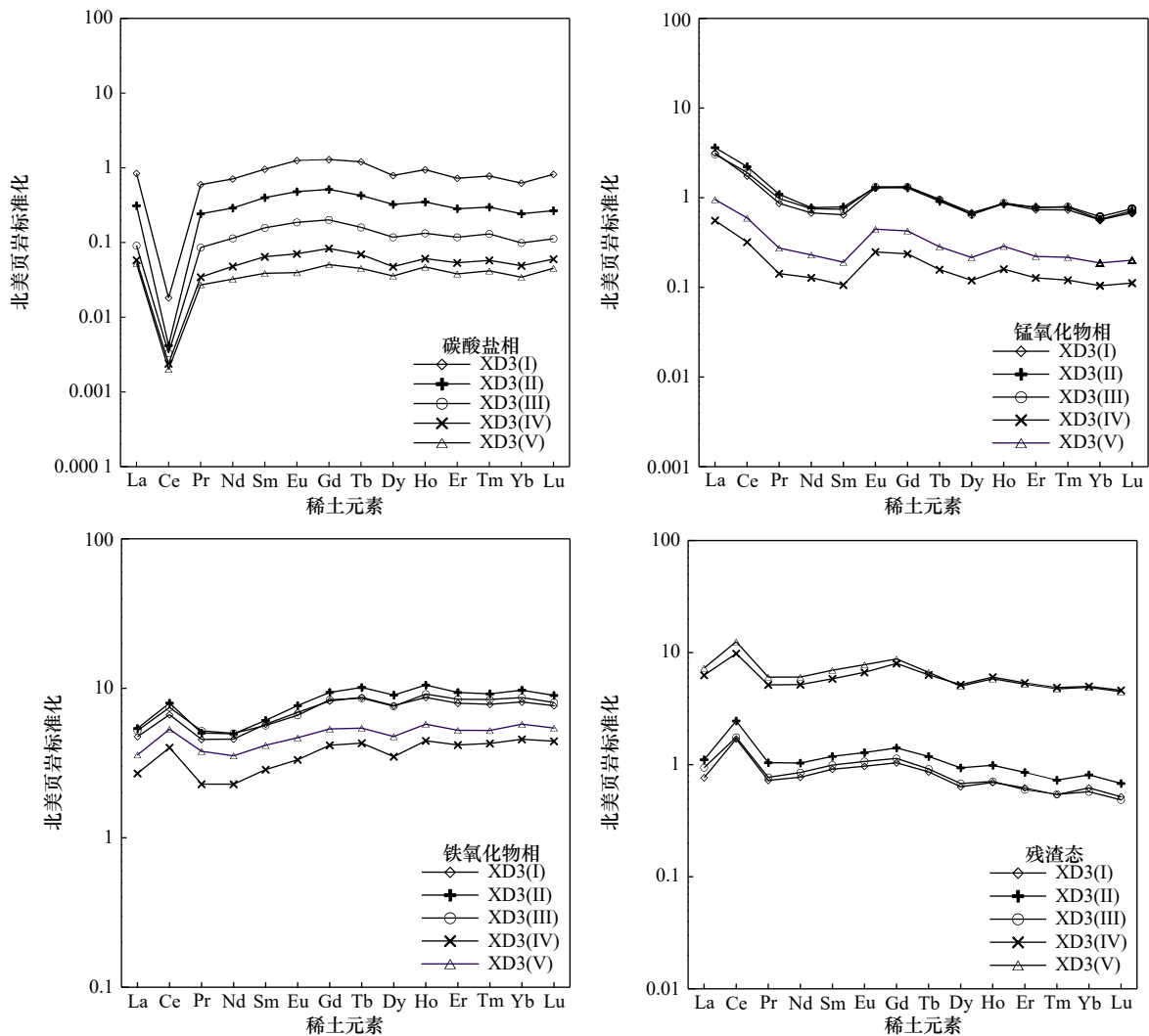


图7 富钴结壳不同构造层在碳酸盐相、锰氧化物相、铁氧化物相和残渣态中稀土元素配分曲线

Fig. 7 REE distribution curves of carbonate phase, manganese oxide phase, iron oxide phase and residual phase in different structural layer of cobalt-rich crusts

氧化沉淀富集^[35-37]。海水中 Ce^{3+} 与其他三价稀土元素的地球化学性质不同,它在较强的氧化条件下,可溶性 Ce^{3+} 发生化学反应生成不溶性 Ce^{4+} ,最终形成 CeO_2 沉淀。结合前面赋存状态研究结果可知,铁氧化物相是稀土元素的主要富集相态,因此,推测不溶性 CeO_2 沉淀主要被吸附到铁氧化物胶体粒子中,使 Ce 与其他三价稀土元素分离,从而导致富钴结壳中 Ce 明显富集。

3.3.2 富钴结壳铂族元素富集机制

对富钴结壳不同构造层(I、II、III、IV、V和VI)在碳酸盐相、锰氧化物相、铁氧化物相、残渣态中铂族元素进行CI球粒陨石标准化(因吸附态元素含量太低,在此不做讨论),其配分曲线见图8。结果显示,在碳酸盐相中,不同构造层I、II、III、IV和V的 δPt 分别为0.04、0.03、0.06、0.06和0.03,均小于1,呈现出Pt负异常。在锰氧化物相中,不同构造层I、II、III、IV和

V的 δPt 分别为19.43、12.59、11.11、16.43和12.51,均大于1,呈现出Pt正异常特征。在铁氧化物相中,不同构造层I、II、III、IV和V的 δPt 分别为14.22、16.20、27.36、32.08和18.38,均大于1,呈现出Pt正异常。在残渣态中,不同构造层I、II、III、IV和V的 δPt 分别为6.73、6.40、8.55、7.59和6.33,均大于1,呈现出Pt正异常特征。

因此,对于富钴结壳同一相态,不同构造层(I、II、III、IV和V)中铂族元素配分模式基本相似。在碳酸盐相中,均呈现出明显的Pt负异常,这表明Pt具有严重亏损的特征,铂族元素之间发生了明显分异;在锰氧化物相、铁氧化物相和残渣态中,均呈现出明显的Pt正异常,这表明富钴结壳具有Pt明显富集的特征,铂族元素之间发生了明显分异,这也进一步说明富钴结壳铂族元素的富集程度与其矿物相或氧化物相态密切相关。

太平洋海山研究区富钴结壳是水成沉积成因,主

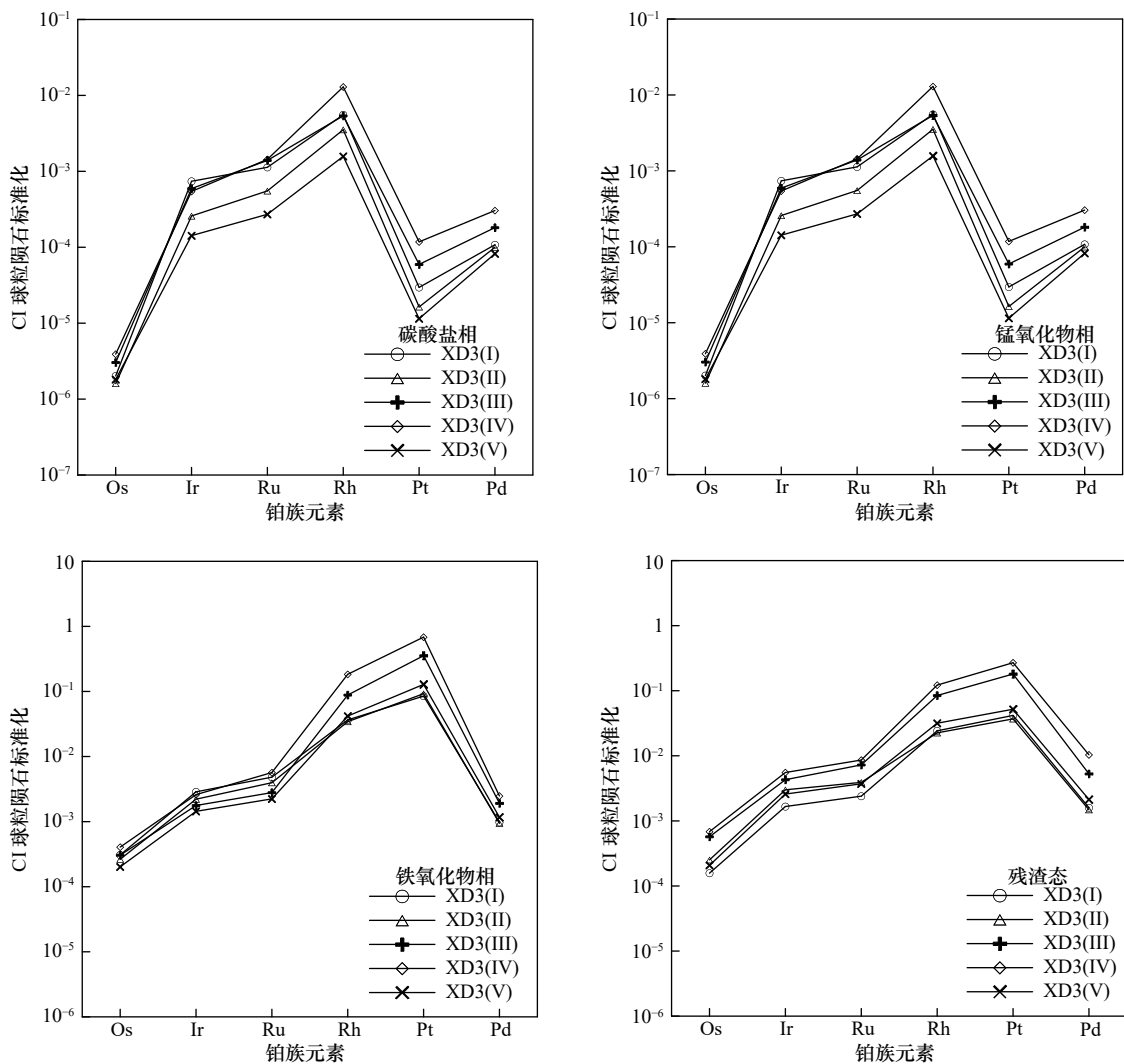


图8 富钴结壳不同构造层在碳酸盐相、锰氧化物相、铁氧化物相和残渣态中铂族元素配分曲线

Fig. 8 PGE distribution curves of carbonate phase, manganese oxide phase, iron oxide phase and residual phase in different structural layer of cobalt-rich crusts

要分布在最小含氧带以下的海山上,海山玄武岩和海水之间发生水/岩反应,释放的是铂族元素络合物形式,在海水中 Pt 主要是以 $PtCl_4^{2-}$ 形式存在^[42-43]。研究显示^[44],富钴结壳中 Pt 具有与 Ce 相似的性质,其氧化条件越强,越有利于 Pt 的富集。随着海水中溶解氧含量逐渐增加,海水中可溶性 Pt^{2+} 被氧化成不溶性 Pt^{4+} 沉淀。根据前面赋存状态研究结果可知,铁氧化物相是铂族元素的主要富集相态,因此,我们推测不溶性沉淀主要被吸附到铁氧化物胶体粒子中,使 Pt 与其他铂族元素分离,从而导致富钴结壳中 Pt 明显富集。而 Pd 与其他铂族元素相比,离子半径较大,且具有较强的地球化学活性,在海水中的溶解度较高^[44],难以被铁锰氧化物胶体粒子所吸附,从而导致富钴结壳中 Pd 明显亏损。

综上所述,太平洋徐福海山富钴结壳稀土元素和铂族元素的富集推测为铁氧化物胶体粒子的吸附作用,受海水氧化性环境影响,可溶性 Ce^{3+} 和 Pt^{2+} 分别被氧化成不溶性 Ce^{4+} 和 Pt^{4+} ,沉淀被吸附到铁氧化物相中,从而造成富钴结壳稀土和铂族元素的富集。

4 结论

以太平洋海山富钴结壳样品为研究对象,通过等

离子体发射光谱法、等离子体质谱法和相态分析等手段,阐述了富钴结壳稀土元素和铂族元素的地球化学特征、赋存状态和富集机制。研究发现,富钴结壳稀土元素和铂族元素明显富集,老壳层中稀土元素和铂族元素含量明显高于新壳层,这可能与老壳层发生磷酸盐化作用有关。轻稀土元素明显高于重稀土元素,呈现 Ce 正异常而 Eu 无异常,具有明显 Ce 富集特征。铂族元素之间发生了明显分异作用,PPGE 含量明显高于 IPGE 含量,表现出明显 Pt 正异常而 Pd 负异常,具有明显 Pt 富集而 Pd 亏损特征。富钴结壳不同构造层中稀土元素和铂族元素的富集相态主要是铁氧化物相和残渣态,也证实了稀土元素和铂族元素的富集除了受铁氧化物相影响外,残渣态对稀土元素和铂族元素也有一定的富集能力。富钴结壳稀土元素和铂族元素的富集推测为铁氧化物胶体粒子的吸附作用,受海水氧化性环境影响,可溶性 Ce^{3+} 和 Pt^{2+} 分别被氧化成不溶性 Ce^{4+} 和 Pt^{4+} ,沉淀被吸附到铁氧化物相中,从而造成富钴结壳稀土元素和铂族元素的富集。

致谢: 中国科学院地球化学研究所的漆亮研究员协助进行 PGE 测试方法的建立和分析工作,谨致谢忱! 同时衷心感谢审稿人提出的修改意见。

参考文献:

- [1] Hein J R, Conrad T, Mizell K, et al. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean[J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, 110: 1-19.
- [2] Marino E, González F J, Somoza L, et al. Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic)[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 41-61.
- [3] Jiang Xiaodong, Sun Xiaoming, Chou Yumin, et al. Geochemistry and origins of carbonate fluorapatite in seamount Fe-Mn crusts from the Pacific Ocean[J]. *Marine Geology*, 2020, 423: 106135.
- [4] Gueguen B, Rouxel O, Fouquet Y. Nickel isotopes and rare earth elements systematics in marine hydrogenetic and hydrothermal ferromanganese deposits[J]. *Chemical Geology*, 2021, 560: 1-15.
- [5] Goto K T, Nozaki T, Toyofuku T, et al. Paleooceanographic conditions on the São Paulo Ridge, SW Atlantic Ocean, for the past 30 million years inferred from Os and Pb isotopes of a hydrogenous ferromanganese crust[J]. *Deep-Sea Research II: Topical Studies in Oceanography*, 2017, 146: 82-92.
- [6] Josso P, Parkinson I, Horstwood M, et al. Improving confidence in ferromanganese crust age models: a composite geochemical approach[J]. *Chemical Geology*, 2019, 513: 108-119.
- [7] Konstantinova N, Hein J R, Mizell K, et al. Changes in sediment source areas to the Amerasia Basin, Arctic Ocean, over the past 5.5 million years based on radiogenic isotopes (Sr, Nd, Pb) of detritus from ferromanganese crusts[J]. *Marine Geology*, 2020, 428: 1-13.
- [8] Gueguen B, Rouxel O, Rouget M L, et al. Comparative geochemistry of four ferromanganese crusts from the Pacific Ocean and significance for the use of Ni isotopes as paleoceanographic tracers[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 189: 214-235.
- [9] Zawadzki D, Maciąg Ł, Kotliński R A, et al. Geochemistry of cobalt-rich ferromanganese crusts from the Perth Abyssal Plain (E Indian Ocean)[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 101: 520-531.
- [10] Josso P, Rushton J, Lusty P, et al. Late cretaceous and cenozoic paleoceanography from north-east Atlantic ferromanganese crust microstratigraphy[J]. *Marine Geology*, 2020, 422: 106122.
- [11] Novikov G V, Mel'nikov M E, Bogdanova O Y, et al. Nature of Co-bearing ferromanganese crusts of the magellan seamounts (Pacific Ocean): communication 1: geology, mineralogy, and geochemistry[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2014, 49(1): 1-22.
- [12] Halbach P E, Jahn A, Cherkashov G. Marine Co-rich ferromanganese crust deposits: description and formation, occurrences and distribution, estimated world-wide resources[J]. *Deep-Sea Mining*, 2017: 65-141.

- [13] Astakhova N V. Noble metals in ferromanganese crusts from marginal seas of the Northwest Pacific[J]. *Oceanology*, 2017, 57(4): 558–567.
- [14] Azami K, Hirano N, Machida S, et al. Rare earth elements and yttrium (REY) variability with water depth in hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 224–233.
- [15] Lankalapalli S P, Ray D, Bejugam N N, et al. Anomalous phase association of REE in ferromanganese crusts from Indian mid-oceanic ridges: Evidence for large scale dispersion of hydrothermal iron[J]. *Chemical Geology*, 2020, 549: 119679.
- [16] Mikhailik P E, Mikhailik E V, Zarubina N V, et al. Distribution of rare-earth elements and yttrium in hydrothermal sedimentary ferromanganese crusts of the Sea of Japan (*from phase analysis results*)[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, 58(12): 1530–1542.
- [17] Mohwinkel D, Kleint C, Koschinsky A. Phase associations and potential selective extraction methods for selected high-tech metals from ferromanganese nodules and crusts with siderophores[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 43: 13–21.
- [18] Khanchuk A I, Mikhailik P E, Mikhailik E V, et al. Peculiarities of the distribution of rare-earth elements and yttrium in mineral phases of the ferromanganese crusts from the Detroit Guyot (Pacific Ocean)[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2015, 465(2): 1243–1247.
- [19] Koschinsky A, Hein J R, Kraemer D, et al. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach[J]. *Chemical Geology*, 2020, 539: 1–19.
- [20] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 1–14.
- [21] Qi Liang, Zhou Meifu, Wang C Y, et al. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion[J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41(6): 407–414.
- [22] Qi Liang, Zhou Meifu, Wang C Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(10): 1335–1339.
- [23] Koschinsky A, Hein J R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid-phase associations and seawater speciation[J]. *Marine Geology*, 2003, 198(3/4): 331–351.
- [24] 高晶晶, 刘季花, 李先国, 等. 富钴结壳中稀土元素化学相态分析方法及其应用[J]. *分析化学*, 2015, 43(12): 1895–1900.
Gao Jingjing, Liu Jihua, Li Xianguo, et al. Chemical phase analysis of rare earth elements in cobalt-rich crusts and its application[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(12): 1895–1900.
- [25] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 太平洋海山富钴结壳中铂族元素赋存状态与富集机理[J]. *海洋学报*, 2019, 41(8): 115–124.
Gao Jingjing, Liu Jihua, Zhang Hui, et al. Occurrence phase and enrichment mechanism of platinum group elements in the Pacific cobalt-rich crusts[J]. *Haiyang Xuebao*, 2019, 41(8): 115–124.
- [26] 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等. 太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义[J]. *中国地质*, 2011, 38(2): 462–472.
He Gaowen, Sun Xiaoming, Yang Shengxiong, et al. A comparison of REE geochemistry between polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the Pacific Ocean[J]. *Geology in China*, 2011, 38(2): 462–472.
- [27] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 1–535.
Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua, et al. Rare Earth Elements Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1989: 1–535.
- [28] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 1995, 120(3/4): 223–253.
- [29] Koschinsky A, Stascheit I, Bau M, et al. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19): 4079–4094.
- [30] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 5113–5132.
- [31] Pan Jiahua, De Carlo E H, Yang Yi, et al. Effect of phosphatization on element concentration of cobalt-rich ferromanganese crusts[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79(3): 349–355.
- [32] 任向文, 石学法, 朱爱美, 等. 麦哲伦海山群MK海山富钴结壳稀土元素的赋存相态[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2011, 41(3): 707–714.
Ren Xiangwen, Shi Xuefa, Zhu Aimei, et al. Existing phase of rare earth elements in Co-rich Fe-Mn crusts from seamount MK of Magellan seamount cluster[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2011, 41(3): 707–714.
- [33] Bau M, Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(1): 37–47.
- [34] Jiang Xuejun, Lin Xiehui, Yao De, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts[J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(2): 197–203.
- [35] Hein J R, Koschinsky A, Bau M, et al. Cobalt-rich Ferromanganese crusts in the Pacific[M]//Cronan D S. Handbook of Marine Mineral Deposits. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000: 239–279.
- [36] Hein J R. Cobalt-rich ferromanganese crusts: global distribution, composition, origin and research activities[C]//Minerals Other than Polymetallic Nodules of the International Seabed Area. Kingston Jamaica: International Seabed Authority, 2004: 188–256.
- [37] Hein J R, Spinardi F, Okamoto N, et al. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 68: 97–116.
- [38] Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 1–9.

- [39] 杨胜雄, 龙晓军, 祁奇, 等. 西太平洋富钴结壳矿物学和地球化学特征——以麦哲伦海山和马尔库斯-威克海山富钴结壳为例[J]. 中国海洋大学学报, 2016, 46(2): 105–116.
Yang Shengxiong, Long Xiaojun, Qi Qi, et al. The mineralogical and geochemical characteristics of co-rich crusts from the western Pacific: taking the Co-rich crusts from Magellan and Marcus-wake seamounts as an example[J]. Periodical of Ocean University of China, 2016, 46(2): 105–116.
- [40] 任江波, 何高文, 姚会强, 等. 西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义[J]. 地球科学, 2016, 41(10): 1745–1757.
Ren Jiangbo, He Gaowen, Yao Huiqiang, et al. Geochemistry and significance of REE and PGE of the cobalt-rich crusts from west Pacific Ocean seamounts[J]. Earth Science, 2016, 41(10): 1745–1757.
- [41] 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等. 东太平洋CC区多金属结核铂族元素(PGE)地球化学及其意义[J]. 矿床地质, 2006, 25(2): 164–174.
He Gaowen, Sun Xiaoming, Yang Shengxiong, et al. Platinum group elements (PGE) geochemistry of polymetallic nodules in CC zone, east Pacific Ocean[J]. *Mineral Deposits*, 2006, 25(2): 164–174.
- [42] Halbach P, Kriete C, Prause B, et al. Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts[J]. *Chemical Geology*, 1989, 76(1/2): 95–106.
- [43] 孙晓明, 薛婷, 何高文, 等. 太平洋海山富钴结壳铂族元素(PGE)和Os同位素地球化学及其成因意义[J]. 岩石学报, 2006, 22(12): 3014–3026.
Sun Xiaoming, Xue Ting, He Gaowen, et al. Platinum group elements (PGE) and Os isotopic geochemistry of ferromanganese crusts from Pacific Ocean seamounts and their constraints on genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(12): 3014–3026.
- [44] 卜文瑞. 太平洋富钴结壳稀有气体地球化学特征及其成矿指示意义[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2008: 1–164.
Bu Wenrui. Noble gas geochemistry of ferromanganese crusts from Pacific Ocean and their significations for the formation of crusts[D]. Qingdao: The Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2008: 1–164.

Occurrence phases of rare earth elements and platinum group elements in cobalt-rich crusts from the Seamount Xufu in the Pacific

Gao Jingjing^{1,2}, Liu Jihua^{1,2}, Zhang Hui^{1,2}, Wang Hongmin^{1,2}, Cui Jingjing^{1,2}, He Lianhua^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China; 2. Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China)

Abstract: The geochemistry, occurrence phase and enrichment mechanism of REE and PGE were studied in cobalt-rich crusts from the Seamount Xufu in the Pacific by ICP-OES, ICP-MS and phase analysis methods. The results showed that, REE and PGE were enriched in cobalt-rich crusts, REE contents were 1 842–2 854 $\mu\text{g/g}$, and PGE contents were 144–1 180 ng/g . REE and PGE contents in the old layers were higher than that in the new layers, and the phosphatization in the old layers might play an active role in the REE and PGE enrichment. Moreover, LREE contents were more than HREE contents, and REE diagrams showed the positive Ce anomalies and no Eu anomalies, so Ce was enriched in cobalt-rich crusts. Meanwhile, there was an obvious contrast between PGE, and PPGE contents were more than IPGE contents. PGE diagrams showed the positive Pt anomalies and negative Pd anomalies, so Pt was enriched and Pd was poor in cobalt-rich crusts. In addition, REE in the new layers were mainly enriched in the iron oxide phase, and the enrichment ratios were 65.40%–70.05%. While REE in the old layers were mainly enriched in the residual phase, and the enrichment ratios were 62.27%–65.77%, because it might be related to the phosphate. Meanwhile, PGE in the new or old layers were mainly enriched in the iron oxide phase, and the enrichment ratios were 63.66%–69.51%, and also the residual phase ranged from 29.20% to 34.68% had an impact on PGE enrichment. Therefore, REE and PGE enrichment were presumed to the iron oxide colloid particles adsorption. In the marine oxidative environment, the soluble Ce^{3+} and Pt^{2+} were oxidized to insoluble Ce^{4+} and Pt^{4+} respectively, and the precipitates were adsorbed into the iron oxide phase, so REE and PGE were enriched in cobalt-rich crusts.

Key words: the Pacific; cobalt-rich crusts; REE; PGE; occurrence phase